



⑬ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 58 224 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**A 61 K 7/38**

⑳ Aktenzeichen: 100 58 224.9  
㉔ Anmeldetag: 23. 11. 2000  
㉕ Offenlegungstag: 29. 5. 2002

**DE 100 58 224 A 1**

㉚ Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉚ Erfinder:  
Banowski, Bernd, 40597 Düsseldorf, DE; Pöppl,  
Marion, 41564 Kaarst, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Treibgasfreie Sprayzubereitungen

⑤⑦ Treibgasfreie Sprayzubereitungen zur topischen Applikation am menschlichen Körper, bestehend aus einem Spendebehälter mit Sprühapplikator und bevorzugt einer manuell betätigten Pumpe und einer flüssigen Wirkstoffzubereitung in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion oder Mikroemulsion mit einer Tröpfchengröße unter 500 nm, die 5-30 Gew.-% emulgierter Lipide, 0,2-10 Gew.-% Emulgatoren, 1-30 Gew.-% kosmetischer oder dermatologischer Wirkstoffe und 0,2-2 Gew.-% eines verdickenden Schichtsilikats sowie gegebenenfalls bis zu 15 Gew.-% weiterer Hilfsmittel enthalten, weisen einen feinen Sprühstrahl auf, der die Zubereitung fein auf der Haut verteilt, ohne daß diese von der Haut abläuft oder ein unangenehmes Nässegefühl erzeugt.

**DE 100 58 224 A 1**

**[0001]** Die Erfindung betrifft Sprayzubereitungen zur topischen Applikation am menschlichen Körper, bestehend aus einem Spendebehälter mit Sprühapplikator und einer flüssigen Wirkstoffzubereitung in Form einer feinteiligen Öl-in-Wasser-Emulsion oder Mikroemulsion, die sich aufgrund ihrer Zusammensetzung und Rheologie durch besonders günstige Anwendungseigenschaften auszeichnet.

**[0002]** Für die feine Verteilung von wirkstoffhaltigen Zubereitungen auf dem Körper oder den Haaren haben Aerosolsprays wegen ihrer bequemen Handhabung und der feinen Verteilung, die damit erreicht wird, eine besondere Beliebtheit erlangt. Aus Gründen der ökologischen Bedenklichkeit der Fluorkohlenwasserstoff-Treibgase und der Entflammbarkeit von Kohlenwasserstoff-Treibgasen und Dimethylether haben auch treibgasfreie Produkte, z. B. Pumpzerstäuber, Bedeutung am Markt.

**[0003]** Solche Systeme haben bisher in Form der altbekannten Ballonpumpen für die Parfümzerstäubung, der flexiblen "Squeeze-Bottle" und der starren Sprühflaschen mit Finger- oder Handhebelpumpen praktische Anwendungen gefunden. Auch elektrisch betriebene Pumpzerstäuber sind bekannt.

**[0004]** Zu den treibgasfreien Spraysystemen zählen darüber hinaus noch die Elastomer-Drucksprühsysteme, in denen ein Elastomer-Beutel in einem starren Gehäuse mit einem Sprühventil in Verbindung steht und mit einem flüssigen Produkt unter Druck abgefüllt ist. Dabei ist die Sprühdruk-Energie in dem Elastomer-Beutel gespeichert.

**[0005]** Die größte Bedeutung haben bisher die Pump-Sprühflaschen mit Finger- oder Handpumpen erlangt.

**[0006]** Herkömmliche Produkte, insbesondere solche auf wässriger und emulsionsförmiger Basis, zeigen, wenn sie in ausreichender Menge aufgetragen werden, ein deutliches, tropfenförmiges Abfließen von der Hautoberfläche.

**[0007]** Ein Problem, das bei den meisten aerosolfreien Sprühspendern besteht, ist die Ausbringung eines ausreichend feinen Sprühstrahls, der die versprühte Flüssigkeit fein zerteilt und in dünner Schicht auf die Körper- oder Hautoberfläche aufbringt, ohne daß die ausgebrachte Flüssigkeit von der Haut oder dem Haar herunter tropft oder auf der Haut ein unangenehmes Nässegefühl erzeugt.

**[0008]** Die Erfinder haben sich die Aufgabe gestellt, die Versprühbarkeit von treibgasfreien Sprayzubereitungen und die Abscheidung der versprühten Zubereitungen auf der Haut durch die Formulierung der Zubereitung zu verbessern. Sie haben dabei die Beobachtung gemacht, daß das Verhalten von Sprays auf Basis einer feinteiligen, wässrigen Emulsion oder Mikroemulsion auf der Haut durch die Rheologie der Formulierungen erheblich verbessert werden kann. Der Einsatz polymerer organischer Verdickungsmittel führt in emulsionsförmigen Zubereitungen zu Unverträglichkeiten mit den enthaltenen Komponenten und zeigt nicht die erwünschten rheologischen Eigenschaften.

**[0009]** Die Verwendung von Schichtsilikaten ist in schweißhemmenden, wässrig-alkoholischen Aerosolzubereitungen aus DE 25 19 860 A1, in wasserfreien Sprayzubereitungen aus DE 40 09 347 A1 bekannt.

**[0010]** Gegenstand der Erfindung ist eine treibgasfreie Sprayzubereitung zur topischen Applikation am menschlichen Körper, bestehend aus einem Spendebehälter mit Sprühapplikator und einer flüssigen Wirkstoffzubereitung in Form einer feinteiligen Öl-in-Wasser-Emulsion oder Mikroemulsion mit einer Tröpfchengröße unter 500 nm (Nanometer) enthaltend

(A) eine feinteilige Öl-in-Wasser-Emulsion oder Mikroemulsion mit einem Anteil von 0,5–30 Gew.-% emulgierter Lipide und 0,2–10 Gew.-% Emulgatoren, jeweils bezogen auf die gesamte Zubereitung

(B) 1–30 Gew.-% wenigstens eines kosmetischen oder dermatologischen Wirkstoffs

(C) 0,2–2 Gew.-% eines verdickenden Schichtsilikats

sowie gegebenenfalls bis zu 15 Gew.-% weiterer Hilfsmittel.

**[0011]** Durch den Anteil des verdickenden Schichtsilikats bildet sich in dem Produkt eine hohe Strukturviskosität aus, d. h. daß die scheinbare Viskosität unter Scherbelastung stark abnimmt. Bei einer Scherbelastung von  $D = 1/s$  sollte die scheinbare Viskosität bei 20°C oberhalb von  $100 \text{ m} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$  liegen, bei einer Scherbelastung von 100/s und mehr sollte die scheinbare Viskosität nicht mehr als 50%, bevorzugt nicht mehr als 20% der Viskosität bei 1/s betragen. Dadurch wird erreicht, daß sich die Emulsion unter der Scherkraft des Sprühvorgangs fein zerstäuben läßt, aber auf der Hautoberfläche so dick ist, daß sie nicht herabtropft. Die Emulsion wird auf dem besprühten Areal fixiert und der Wirkstoff optimal genutzt.

**[0012]** Die erfindungsgemäßen Sprayzubereitungen können in jedem beliebigen treibgasfreien Spraysystem, das einen Spendebehälter und einen Sprühapplikator aufweist, enthalten sein, also z. B. in einer flexiblen Druckflasche mit Tauchrohr und Sprühventil (Squeeze Bottle), in einem Ballonzerstäuber, der nach dem Venturiprinzip arbeitet oder in einer Pumpen-Sprühflasche, deren Pumpe mit dem Finger oder mit der Hand, z. B. in der Art eines Abzugsbügels betätigt wird. In einer für die kosmetische Anwendung bevorzugten Ausführung weist der Spendebehälter eine manuell betätigte Sprühpumpe auf.

**[0013]** Die erfindungsgemäße treibgasfreie Sprayzubereitung eignet sich zur Verteilung flüssiger Wirkstoffzubereitungen auf festen Oberflächen, bevorzugt auf der Haut oder dem Haar. Als Wirkstoffe können alle bekannten Stoffe mit einer kosmetischen oder dermatologischen Wirkung eingesetzt werden, die sich in Wasser oder in dem Lipid lösen oder feinteilig emulgieren lassen.

**[0014]** Solche Stoffe sind z. B.

Deodorantien: z. B. Duftstoffe, antimikrobielle Stoffe, enzymhemmende Stoffe, Antioxydantien oder Geruchsadsorbentien (z. B. Zn-rizinoat),

Antitranspirantien: z. B. adstringierende, einweißkoagulierende Salze wie z. B. Aluminiumchlorhydrat, Aluminium-sesquichlorhydrat, Aluminium-Zirkoniumtetrachloro-Glycin-Komplex, oder Komplexe von basischen Aluminiumchloriden mit Propylenglycol oder Polyethylenglycol.

**[0015]** Weitere interessante Wirkstoffe, die sich mit erfindungsgemäßen, treibgasfreien Sprayzubereitungen formulieren lassen, sind z. B. Sonnenschutzmittel (z. B. UV-Filtersubstanzen), insektenabweisende Wirkstoffe, antimikrobielle

oder desinfizierende Wirkstoffe dermatologische Wirkstoffe (z. B. Sebostatika, Antiphlogistica, Lokalanästhetika) u. a. **[0016]** Besonders gut eignen sich die erfindungsgemäßen Sprayzubereitungen zur Applikation von schweißhemmenden, adstringierenden Salzen, da solche Zubereitungen z. B. mit wasserlöslichen polymeren Verdickungsmitteln wenig verträglich sind und zur Instabilität führen.

**[0017]** In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung ist daher als Wirkstoff ein Salz des Aluminiums und/oder Zirkoniums als schweißhemmender Wirkstoff enthalten. Solche Stoffe sind im Handel z. B. unter der Bezeichnung Chlorhydrol®, Locron®-L (Aluminiumchlorhydrat) oder Reach®301-Lösung (Aluminiumsesquichlorhydrat-Lösung), Rehydrol® II (Aluminiumhydroxychlorid-Propylenglycol-Komplex), Rezal® 36-G-Lösung (Aluminium-Zirkonium-Tetrachlorhydrat-Glycin-Komplex) erhältlich.

**[0018]** Zusätzlich zu den schweißhemmenden Wirkstoffen können auch bekannte deodorierende Stoffe aus der Gruppe der antimikrobiellen, enzymhemmenden oder antioxidativen Stoffe oder Gemische davon enthalten sein. Geeignete antimikrobielle Stoffe sind z. B. halogenierte Phenolderivate wie z. B. Hexachlorophen oder Irgasan DP 300 (Triclosan, 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether), 3,4,4'-Trichlorcarbonilid und Chlorhexidin (1,1'-Hexamethylen-bis-[5-(4-chlorphenyl)]-biguanid). Auch schwächer wirksame antimikrobielle Stoffe, die aber eine spezifische Wirkung gegen die für die Schweißzersetzung verantwortlichen grampositiven Keime haben, können als Deodorant-Wirkstoffe eingesetzt werden. Zu diesen zählen viele ätherische Öle wie z. B. Nelkenöl (Eugenol), Minzöl (Menthol) oder Thymianöl (Thymol) sowie Terpenalkohole wie z. B. Farnesol. Auch aromatische Alkohole wie z. B. Benzylalkohol, 2-Phenylethanol oder 2-Phenoxyethanol können als Deodorant-Wirkstoffe eingesetzt werden.

**[0019]** Besonders bevorzugt eignen sich langkettige Diöle, z. B. 1,2-Alkan(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)-Diöle, Glycerinmono-(C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)-alkylether oder Glycerinmono(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettsäureester, da sie sehr gut haut- und schleimhautverträglich und gegen Corynebakterien wirksam sind. Als enzymhemmende Stoffe sind vor allem solche deodorierend wirksam, die esterspaltende Enzyme inhibieren und auf diese Weise der Schweißzersetzung entgegenwirken. Hierfür eignen sich vor allem die Ester von aliphatischen C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren und C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoholen oder Polyolen, z. B. Triethylcitrat, Propylenglycolactat oder Glycerintriacetat (Triacetin). Antioxidative Stoffe können der oxidativen Zersetzung der Schweißkomponenten entgegenwirken und auf diese Weise die Geruchsentwicklung hemmen. Geeignete Antioxidantien sind z. B. Ascorbylpalmitat, Tocopherole und Tocopherolester und Phenole wie z. B. Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol oder Gallussäureester wie Propyl- oder Octylgallat.

**[0020]** Auch komplexbildende Stoffe können die deodorierende Wirkung unterstützen, indem sie die oxidativ katalytisch wirkenden Schwermetallionen (z. B. Eisen oder Kupfer) stabil komplexieren. Geeignete Komplexbildner sind z. B. die Salze der Ethylendiamintetraessigsäure oder der Nitritotriessigsäure sowie die Salze der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure.

**[0021]** Als verdickende Schichtsilikate können alle pulverförmigen Phyllosilikate, Magnesium- oder Alumosilikate eingesetzt werden, die aufgrund ihrer Blatt- oder Schichtstruktur in Wasser quellen und in dispergierter Form eine verdickende und thixotropierende Wirkung auf wässrige Systeme ausüben. Solche geeigneten Schichtsilikate sind vor allem Smektide wie z. B. Talkum, Monomorillonit (Bentonit), Saponit, Hektorit oder Veegum®. In einer bevorzugten Ausführung ist als verdickendes Schichtsilikat ein Hektorit und/oder Bentonit mit einer Teilchengröße von weniger als 74 Mikron (200 mesh) enthalten.

**[0022]** Die Einsatzmenge der verdickenden Schichtsilikate richtet sich nach deren Verdickungsleistung sowie nach der übrigen Zusammensetzung der Wirkstoffzubereitung, sie sollte aber nicht höher sein, als zur Ausbildung einer Viskosität von 100 bis 10 000 m · Pa · s (20°C) bei einer Schergeschwindigkeit von 1/s erforderlich ist. In der Regel ist eine Menge von 0,2–2 Gew.-% des verdickenden Schichtsilikats hierfür ausreichend. Es können auch Mischungen verschiedener Schichtsilikate eingesetzt werden.

**[0023]** Als Träger für die Wirkstoffe und verdickenden Schichtsilikate dienen feinteilige Öl-in-Wasser-Emulsionen oder Mikroemulsionen mit einer Tröpfchengröße von weniger als 500 nm (Nanometer). Die Herstellung von geeigneten Emulsionssystemen ist literaturbekannt. So sind z. B. in DE 195 14 269 A1 feinteilige Öl-in-Wasser-Emulsionen mit Tröpfchendurchmessern von 100–300 nm beschrieben, die adstringierende Antitranspirant-Wirkstoffe enthalten und durch ein Phaseninversions-Emulgiervorgehen hergestellt werden. Aus DE 34 37 041 A1 waren feinteilige Öl-in-Wasser-Emulsionen bekannt, die einen Deodorant-Wirkstoff enthalten und nach dem Phaseninversions-Emulgiervorgehen zugänglich sind. Schließlich ist aus DE 195 30 220 A1 ein Verfahren zur Herstellung von transluzenten Mikroemulsionen mit Teilchendurchmessern von weniger als 100 nm bekannt, die einen adstringierenden Antitranspirant-Wirkstoff enthalten. Aus den genannten Druckschriften kann man die für die Herstellung von feinteiligen Öl-in-Wasser-Emulsionen geeigneten Ölkomponenten, Emulgatoren und Hilfsmittel entnehmen.

**[0024]** Als Ölkomponenten eignen sich z. B. alle wasserunlöslichen, hautverträglichen Öle und Fettstoffe und deren Gemische mit festen Paraffinen und Wachsen. Der Schmelzpunkt der gegebenenfalls verwendeten Gemische mit festen Paraffinen oder Wachsen sollte jedoch möglichst unterhalb der Phaseninversionstemperatur der Emulsion, bevorzugt unterhalb von 40°C liegen. Als hautverträgliche Ölkomponenten eignen sich bevorzugt bei 20°C noch flüssige Kohlenwasserstoffe, z. B. Paraffinöle und synthetische Kohlenwasserstoffe wie z. B. 1,3-Di-(2-ethyl-hexyl)-cyclohexan (Cetiol®S). Eine weiterhin besonders geeignete Ölkomponente sind die Di-n-alkylether wie z. B. Di-n-octylether, Di-(2-ethylhexyl)ether, Lauryl-methylether oder Octyl-butylether sowie die Di-n-alkylcarbonate, z. B. Di-n-Octylcarbonat.

**[0025]** Eine besonders vielseitige Gruppe von kosmetischen Ölkomponenten ist die der Fettsäure- und Fettalkoholester, z. B. 2-Hexyldecyl-laurat, Isopropylmyristat, n-Butylstearat, 2-Ethylhexyl-caprylat, Cetyloleat, Glycerin-tricaprylat, Kokosfettalkohol-(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-caprylat-/ caprinat und andere. Geeignet sind auch natürlich vorkommende Esteröle wie z. B. Jojobaöl oder flüssige pflanzliche Triglyceridöle wie z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Rapsöl, Mandelöl, die flüssigen Anteile des Kokosöls oder des Rindertalg sowie synthetische Triglyceridöle. Geeignete Dicarbonsäureester sind z. B. Di-n-butyl-adipat, Di-n-butyl-sebacat, Di(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-hexyldecyl)-succinat und Di-isotridecylacelaat. Geeignete Diölester sind z. B. Ethylenglykol-dioleat, Ethylenglykol-di-isotridecanoat, Propylenglykol-di-(2-ethylhexanoat), Propylenglykol-di-isostearat, Propylenglykol-di-pelargoat, Butandiol-di-isostearat und Neopentylglykol-dicaprylat. Eine weitere interessante Gruppe von Ölkomponenten sind flüssige, z. B. ungesättigte oder verzweigte

Fettalkohole, insbesondere die Guerbetalkohole wie z. B. 2-Hexyldecanol und 2-Octyldodecanol.

**[0026]** In einer bevorzugten Ausführung ist in den erfindungsgemäßen treibgasfreien Sprayzubereitungen als Öl- oder Fettkomponenten wenigstens ein Di-(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)-alkylether, ein Di-(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)-alkylcarbonat oder ein Gemisch davon in einer Menge von 0,5–10 Gew.-% enthalten. Im Gemisch mit diesen flüssigen Ölkomponenten können in kleineren Mengen auch halbfeste und feste Paraffine und Wachse sowie feste Triglyceridfette eingesetzt werden.

**[0027]** Als Emulgatoren enthalten die PTT-Emulsionen einen oder mehrere nichtionische Emulgatoren, bevorzugt aus der Gruppe der nichtionischen Ethylenoxid-Addukte oder eine Kombination aus einem hydrophilen, nichtionischen Emulgator mit einem HLB-Wert von bevorzugt 10–19 und einem lipophilen Coemulgator. Unter dem HLB-Wert soll dabei eine Größe verstanden werden, die aus der Struktur des Emulgators errechnet werden kann gemäß

$$\text{HLB} = \frac{100 - L}{5}$$

worin L der Gewichtsanteil (in %) der lipophilen Gruppen, z. B. der Fettalkyl- bzw. Fettacylgruppen im Emulgator ist.

**[0028]** Bei den hydrophilen Emulgatoren handelt es sich bevorzugt um Ethylenoxid-Anlagerungsprodukte an Fettalkohole mit 16–30 C-Atomen oder an Partialester von Polyolen mit 3–6 C-Atomen und Fettsäuren mit 14–22 C-Atomen. Geeignet sind aber auch Ethylenoxidanlagerungsprodukte an Fettsäuren, an Alkylglucoside, an Methylglucosid-Fettsäureester, an Fettsäurealkanolamide, an Fettsäure-glucamide und andere Fettstoffe mit ethoxylierbaren Substituenten. Es kann besonders bevorzugt sein, als hydrophile Emulgatoren Alkylpolyglycoside der Formel RO-(Z)<sub>x</sub> einzusetzen, in der R eine C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl- oder Alkenylgruppe, Z einen Monosaccharidrest, insbesondere von Glucose, und x dessen Oligomerisationsgrad eine Zahl von 1,1 bis 5, insbesondere von 1,2 bis 1,4 darstellt.

**[0029]** Bei den lipophilen Coemulgatoren handelt es sich bevorzugt um gesättigte Fettalkohole mit 16–22 C-Atomen, um Partialester von Polyolen mit 3–6 C-Atomen mit gesättigten Fettsäuren mit 14–22 C-Atomen, um freien Fettsäuren mit 16–22 C-Atomen, um Glycolmonofettsäureester, um Fettsäurealkanolamide aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren mit Mono- oder Dialkanolaminen mit 2–4 C-Atomen in der Alkanolgruppe oder um Glycerin-monofettalkoholether.

**[0030]** Neben den genannten Komponenten des Trägers, des Wirkstoffs und des verdickenden Schichtsilikats können die erfindungsgemäßen Sprayzubereitungen weitere, für solche Zusammensetzungen übliche Hilfsmittel enthalten. Solche weiteren Hilfsmittel sind z. B. Farbstoffe, Duftstoffe, Säuren, Alkalien und/oder Puffersalze zur Einstellung und Stabilisierung des pH-Wertes und gegebenenfalls wasserlösliche Polyole.

**[0031]** Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Spray-Zubereitungen zusätzlich 1–10 Gew.-% eines wasserlöslichen Polyols mit 2–8 C-Atomen und 2–6 Hydroxylgruppen. Solche geeigneten Polyole sind z. B. Ethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, Glycerin, Erythrit, Trimethylolpropan, Sorbit oder Methylglucosid. Anstelle dieser Polyole können auch Polyethylenglycole oder Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an solche Polyole verwendet werden. Niedere, flüchtige Alkohole sollten nur in geringen Mengen, bevorzugt aber gar nicht in den erfindungsgemäßen Spray-Zubereitungen enthalten sein, so sollte z. B. der Gehalt an Ethanol oder Isopropanol einen Wert von 5 Gew.-% nicht überschreiten.

**[0032]** Die Menge all dieser weiteren Hilfsmittel sollte bevorzugt nicht höher als etwa 10 Gew.-% liegen.

**[0033]** Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

## Beispiele

### 1. Herstellung der Wirkstoffzubereitungen gemäß Tabelle I

**[0034]** Die Schichtsilikat-Quellung wurde durch Einstreuen des Bentone EWCE-Pulvers unter Rühren (Mizerscheibe, 1000 upM) in warmes Wasser und anschließendem Rühren und Abkühlen auf 20°C hergestellt.

**[0035]** Die Ölkomponenten (Cetiol OE, Cetiol PGL, Cetiol LC, Cetiol CC) und Emulgatoren (Emulgade SE, Emulgin B2, Mergital B10) wurden zusammen mit der 5%igen Schichtsilikat-Quellung auf 95°C erwärmt und 5 Minuten unter Rühren vermischt. Sodann wurde Wasser von 20°C unter Rühren (Mizerscheibe, ca. 600 UpM) eingemischt und noch 10 Minuten gerührt. Zu dem noch warmen Ansatz wurde dann die 50%ige wäßrige Aluminiumchlorhydrat-Lösung (Locron-L) und das Glycerin zugegeben und das Rühren noch ca. 30 Minuten fortgesetzt. In dieser Phase können noch Duftstoffe und temperaturempfindliche Wirkstoffe eingearbeitet werden. Die Zusammensetzung der Zubereitungen ist der Tabelle zu entnehmen.

### 2. Anwendungstechnische Prüfung

**[0036]** Die Zusammensetzungen wurden in durchsichtigen Glasflaschen (75 ml) mit Pumpzerstäuber-Aufsatz eingefüllt. Ein Sprühstoß (ca. 0,18 g) der waagrecht gegen eine im Abstand von 25 cm stehende vertikale Glasscheibe abgegeben wurde, erzeugte dort einen kreisrunden Flüssigkeitsfilm (Ø ca. 20 cm), dessen Verhalten (Tropfenbildung) an der Glasoberfläche beurteilt wurde. Das Ergebnis ist der Tabelle I zu entnehmen. Eine Zusammensetzung gemäß Beispiel 2, jedoch ohne Zusatz von Bentone EWCE, wurde zum Vergleich (5 V) geprüft.

Tabelle I

	1	2	3	4	5 V	
Cetiol LC	5	5	-	-	5	5
Cetiol CC	5	5	-	-	5	
Cetiol OE	-	-	10	10	-	10
Cetiol PGL	-	-	5	5	-	
Emulgade SE	4,1	4,1	-	-	4,1	15
Eumulgin B2	0,9	0,9	-	-	0,9	
Mergital B10	-	-	3,75	3,75	-	20
Bentone EWCE (5 %ige Dispersion in Wasser)	15	10	15	10	-	
Glycerin	5	5	5	5	5	25
Locron-L (50%ig)	40	40	40	40	40	
Parfümöl	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	30
Wasser	24,0	29,0	20,25	25,25	39,0	
Viskosität (mPas, 20 °C) 1/s	920	150	9937	2000	<10	35
Viskosität (mPas, 20 °C) 100/s	97	30	160	68	<10	
Tropfenbildung an der vertikalen Glasoberfläche	keine	gering	keine	keine	stark	40

[0037] Es wurden folgende Handelsprodukte verwendet:

Cetiol® LC (Cognis): Caprylsäure-Caprinsäure-C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholester INCI: Coco-Caprylate/Caprates

Cetiol® CC (Cognis): Dioctylcarbonat

Cetiol® OE (Cognis): Dioctylether

Cetiol® PGL (Cognis): 2-Hexyldecylaurat, 2-Hexyldecanol (OHZ: 105)

Emulgade® SE (Cognis): Gemisch aus Glycerylstearat, Cetareth 20, Cetareth 12, Cetearylalcohol und Cetylpalmitat

Emulgin® B2 (Cognis): Cetareth 20 (Cetomacryol 1000)

Mergital® B10 (Cognis): Beheneth 10

Bentone EWCE (Rheox): Hektorit, Pulver (Dichte 2,5 g/cm<sup>3</sup>)

Locron®-L (Clariant): Aluminiumchlorhydrat, (50%ig in H<sub>2</sub>O).

#### Patentansprüche

1. Treibgasfreie Sprayzubereitung zur topischen Applikation am menschlichen Körper, bestehend aus einem Spen-  
debehälter mit Sprühapplikator und einer flüssigen Wirkstoffzubereitung in Form einer feinteiligen Öl-in-Wasser-  
Emulsion oder Mikroemulsion mit einer Tröpfchengröße unter 500 nm (Nanometer), enthaltend

(A) eine feinteilige Öl-in-Wasser-Emulsion oder Mikroemulsion mit einem Anteil von 0,5–30 Gew.-% emul-  
gierter Lipide und 0,2–10 Gew.-% Emulgatoren, jeweils bezogen auf die gesamte Zubereitung

(B) 1–30 Gew.-% wenigstens eines kosmetischen oder dermatologischen Wirkstoffs

(C) 0,2–2 Gew.-% eines verdickenden Schichtsilikats

sowie gegebenenfalls bis zu 15 Gew.-% weiterer Hilfsmittel.

2. Sprayzubereitungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Wirkstoff ein Salz des Aluminiums  
und/oder Zirkoniums enthalten ist.

3. Sprayzubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als verdickendes Schicht-  
silikat ein Hektorit und/oder Bentonit mit einer Teilchengröße von weniger als 74 Mikron enthalten ist.

4. Sprayzubereitung gemäß einem der Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß als Öl- oder Fettkomponente wenigstens ein Di-C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-alkylether, ein Di-C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-alkylcarbonat oder ein Gemisch davon in einer Menge von 0,5–10 Gew.-% enthalten ist.

5. Treibgasfreie Sprayzubereitungen nach einem der Ansprüche 1–4, dadurch gekennzeichnet, daß weitere Hilfsmittel, ausgewählt aus Farbstoffen, Duftstoffen, Säuren, Alkalien, Puffersalzen, wasserlöslichen Polyolen oder Gemischen davon in einer Menge von bis zu 10 Gew.-% enthalten sind.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**DERWENT-ACC-NO:** 2002-520938

**DERWENT-WEEK:** 200728

*COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Propellant-free cosmetic or dermatological spray  
composition comprises a shear-thinning emulsion  
containing a layered silicate thickener

**INVENTOR:** BANOWSKI B; POEPPL M

**PATENT-ASSIGNEE:** HENKEL KGAA[HENK]

**PRIORITY-DATA:** 2000DE-1058224 (November 23, 2000)

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
DE 10058224 A1	May 29, 2002	DE
WO 0241848 A2	May 30, 2002	DE
EP 1349533 A2	October 8, 2003	DE
EP 1349533 B1	August 30, 2006	DE
DE 50110907 G	October 12, 2006	DE
ES 2271123 T3	April 16, 2007	ES

**DESIGNATED-STATES:** CA RU US AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE  
IT LU MC NL PT SE TR AT BE CH CY DE DK ES FI  
FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR AT BE CH CY  
DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
DE 10058224A1	N/A	2000DE-1058224	November 23, 2000
DE 50110907G	N/A	2001DE-510907	November 15, 2001
EP 1349533A2	N/A	2001EP-997280	November 15, 2001
EP 1349533B1	N/A	2001EP-997280	November 15, 2001
WO2002041848A2	N/A	2001WO-EP13223	November 15, 2001
EP 1349533A2	N/A	2001WO-EP13223	November 15, 2001
EP 1349533B1	N/A	2001WO-EP13223	November 15, 2001
DE 50110907G	Based on	2001WO-EP13223	November 15, 2001

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPP	A61K8/04 20060101
CIPP	A61K8/04 20060101
CIPS	A61K8/04 20060101
CIPS	A61K8/06 20060101
CIPS	A61K8/06 20060101
CIPS	A61K8/06 20060101
CIPS	A61K8/26 20060101
CIPS	A61K8/26 20060101
CIPS	A61K8/26 20060101
CIPS	A61K9/107 20060101
CIPS	A61K9/107 20060101
CIPS	A61K9/107 20060101
CIPS	A61K9/12 20060101
CIPS	A61K9/12 20060101



CIPS	A61K9/12 20060101
CIPS	A61Q15/00 20060101
CIPS	A61Q15/00 20060101
CIPS	A61Q15/00 20060101
CIPS	A61Q19/00 20060101
CIPS	A61Q19/00 20060101
CIPS	A61Q19/00 20060101
CIPS	A61Q19/08 20060101
CIPS	A61Q19/08 20060101
CIPS	A61Q19/08 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** DE 10058224 A1

**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - Propellant-free spray composition for topical application to the human body from a dispenser with a spray applicator comprises a liquid oil-in-water (micro) emulsion with a droplet size below 500 nm comprising 0.5-30 wt.% emulsified lipid, 0.2-10 wt.% emulsifier, 1-30 wt.% cosmetic or dermatological agent(s), 0.2-20 wt.% layered silicate thickener and up to 15 wt.% other additives.

USE - The composition is especially useful as a pump spray deodorant.

ADVANTAGE - The viscosity of the composition decreases rapidly with increasing shearing stress, so that it produces a fine spray but does not drip from the skin.

**EQUIVALENT-ABSTRACTS:**

**INORGANIC CHEMISTRY**

Preferred Components: The active agent is preferably an aluminum and/or zirconium salt and the layered silicate is preferably a hectorite or bentonite with a particle size below 74 microns.

**ORGANIC CHEMISTRY**

Preferred Composition: The composition preferably contains a dialkyl ether and/or dialkyl carbonate in which the alkyl groups have 6-18 carbon atoms.

A typical composition comprising 5 parts Cetiol LC (RTM: caprylic-capric acid 12-18C fatty alcohol ester), 5 parts Cetiol CC (RTM: dioctyl carbonate), 4.1 parts Emulgade SE (RTM: mixture of glyceryl stearate, cetareth 20, cetareth 12, cetaryl alcohol and cetyl palmitate), 0.9 parts Emulgin B2 (RTM: cetareth 20), 15 parts Bentone EWCE (hectorite, 5% aqueous dispersion), 5 parts glycerol, 40 parts aluminum hydroxide (50% in water), 1 part perfume and 24 parts water had a viscosity (20 degreesC) of 920 mPa.s at a shear rate of 1 sec<sup>-1</sup> and 97 mPa.s at 100 sec<sup>-1</sup>.

**TITLE-TERMS:** PROPELLANT FREE COSMETIC DERMATOLOGY SPRAY  
COMPOSITION COMPRISE SHEAR THIN EMULSION  
CONTAIN LAYER SILICATE THICKEN

**DERWENT-CLASS:** D21 E17 E32 E33

**CPI-CODES:** D08-B09B; E10-A11B2; E10-E04H; E10-G02H2E; E10-H01E; E31-P05; E34-C; E35-C;

**CHEMICAL-CODES:** Chemical Indexing M3 \*01\* Fragmentation Code H5 H581 H8 M220 M222 M231 M272 M282 M320 M416 M620 M782 Q251 Q604 R022 Specific Compounds R20850 Registry Numbers 191056

Chemical Indexing M3 \*02\* Fragmentation Code A313 A940 C017 C100 C101 C108 C550 C730 C801 C804 C805 C807 M411 M782 Q251 Q604 R022 Specific Compounds R12186 Registry Numbers 132181

Chemical Indexing M3 \*03\* Fragmentation Code K0 L4 L472 M220 M222 M231 M272 M282 M320 M416 M620 M782 Q251 Q604 R022 Specific Compounds RA1U7P Registry Numbers 288470

Chemical Indexing M3 \*04\* Fragmentation Code A313 A940 B114 B701 B712 B720 B831 C101 C108 C802 C804 C805 C807 M411 M782 Q251 Q604 R022 Specific Compounds R03126 Registry Numbers 88620

Chemical Indexing M3 \*05\* Fragmentation Code A103 A111 A212 A940 B114 B701 B712 B720 B831 C009 C100 C101 C108 C550 C804 C805 C807 M411 M782 Q251 Q604 R022 Specific Compounds R16195 Registry Numbers 134785

Chemical Indexing M3 \*06\* Fragmentation Code J0 J011  
J2 J271 M225 M231 M232 M262 M272 M281 M320 M416  
M620 M782 Q251 Q604 R022 Specific Compounds  
RA1UGL Registry Numbers 288842

Chemical Indexing M3 \*07\* Fragmentation Code H5 H589  
H8 M225 M231 M272 M282 M312 M323 M332 M342 M383  
M393 M423 M510 M520 M530 M540 M620 M782 Q251  
Q604 Q616 R022 Specific Compounds RA0W53 Registry  
Numbers 170106

Chemical Indexing M3 \*08\* Fragmentation Code H4 H402  
H482 H5 H581 H8 M225 M231 M272 M281 M313 M321  
M332 M343 M383 M391 M416 M620 M782 Q251 Q604  
R022 Specific Compounds RA1CFG Registry Numbers  
69463

Chemical Indexing M3 \*09\* Fragmentation Code J0 J011  
J2 J271 M225 M231 M262 M272 M281 M320 M416 M620  
M782 Q251 Q604 Q616 R022 Specific Compounds  
RA1CJW Registry Numbers 90468

Chemical Indexing M3 \*10\* Fragmentation Code A100  
A200 A313 A400 A500 A600 A940 A980 B114 B713 B720  
B833 C108 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782  
Q251 Q604 R022 Markush Compounds 006938101

Chemical Indexing M3 \*11\* Fragmentation Code H581  
H721 H722 L472 M220 M221 M222 M223 M224 M225  
M226 M231 M232 M233 M272 M282 M320 M416 M620  
M782 Q251 Q604 R022 Markush Compounds 006938102

Chemical Indexing M3 \*12\* Fragmentation Code A313  
A940 C101 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C806 C807  
M411 M782 Q251 Q604 R022 Markush Compounds  
006938103

Chemical Indexing M3 \*13\* Fragmentation Code A540  
A940 C101 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C806 C807  
M411 M782 Q251 Q604 R022 Markush Compounds  
006938104

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 2002-147609